

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—182263

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 19/00

識別記号

庁内整理番号  
6542—4G

④ 公開 昭和59年(1984)10月17日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 2 頁)

⑭ リン酸カルシウム質セメント硬化物の生成法

⑯ 発明者 後藤優

茨城県筑波郡谷田部町松代 2 丁目 11—2

⑰ 特 願 昭58—57011

⑱ 出 願 昭58(1983)3月31日

⑲ 発明者 門間英毅

茨城県新治郡桜村並木 2 丁目 12  
7—203

⑳ 発明者 甲村保

奈良県北葛城郡香茂町穴虫 3073  
—33

㉑ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所長

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

リン酸カルシウム質セメント硬化物の生成法

## 2. 特許請求の範囲

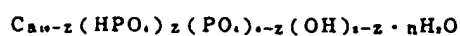
1.  $\alpha$ -リン酸三カルシウムまたはこれに骨材細粒を混合した混合物と水との練和物に、酸を添加して水硬化性反応を行うことを特徴とするリン酸カルシウム質セメント硬化物の生成法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はリン酸カルシウム質セメント硬化物の生成法に関する。

更に詳しくは、歯または骨用成形修復材として有用なリン酸カルシウム質セメント硬化物を水硬化性反応により生体温度でも短時間に生成し得る方法に関する。

リン酸カルシウムは生体内の歯、骨の主成分として存在し、その化学組成は一般式



(ただし、 $n$  は 0 ～ 約 2.1、 $z$  は 0 ～ 1 を表わす。慣用名はアバタイト)

で示される。歯のエナメル質は  $z \approx 0$ 、人骨は  $z \approx 1$  に近い。リン酸カルシウム質からなる歯または骨用成形修復材は生体親和性に優れ、生体内に埋め込まれても拒否反応を起さず、生体組織に密着して、例えば骨と直接結合して新生骨に有効な足場を与えたり、自家骨誘導性を持ち、最終的には生体組織に同化されていく生体活性な材質である。

従来の歯骨成形修復材としてよく使用される水銀アマルガム、リン酸亜鉛セメント、ポリカルボキシレートセメント、メチルメタクレート系レジジンなどは、~~いずれも生体刺激あるいは無害性、生体異質成分と高率に含有する点で、いずれも中毒性などがあり、更に、生体異質成分を高率に生体刺激あるいは有害性、中毒性などに対する十分な配慮が含有する問題点があった。~~

本発明はこの問題点を解消すべくなされたもので、その目的は歯骨無機成分と同質成分から成る  $\alpha$ -リン酸三カルシウムの水硬化性反応によりリン酸カルシウム質セメント硬化物を短時間に生成

させる方法を提供するにある。

本発明者らは前記目的を達成すべく研究の結果、 $\alpha$ -リン酸三カルシウムと水との練和物に凝固開始液である酸を添加すると、生体温度(約37℃)付近においても30分前後あるいはそれ以内でリン酸カルシウム質セメント硬化物を生成し得られることを知見し得、この知見に基いて本発明を完成した。

本発明の要旨は、 $\alpha$ -リン酸三カルシウムまたはこれに骨材細粒を混合した混合物と水との練和物に、酸を添加して水硬化性反応を行うことを特徴とするリン酸カルシウム質セメント硬化物の生成法にある。

$\alpha$ -リン酸三カルシウムに混合する骨材としては、歯または骨に類似した成分を持つリン酸カルシウム質物、例えば、リン酸水素カルシウム( $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、 $\beta$ -リン酸三カルシウム、合成水酸アパタイト、ピロリン酸カルシウム、等であることが好ましい。しかし、生体に無害であり水硬化性反応を阻害しない骨材であれ

はよい。前記骨材の $\beta$ -リン酸三カルシウム及びリン酸水素カルシウムは水共存下で徐々に水酸アパタイトまたはリン酸八カルシウムへ転化する。これは初めは単に骨材としての効果であるが、最終的には $\alpha$ -リン酸三カルシウムから作られたアパタイトまたはリン酸八カルシウムの微細薄片結核のからみ合った結合組織と一体化して均質なリン酸カルシウム質セメント硬化物を形成する。

合成水酸アパタイト及びピロリン酸カルシウムは骨材として硬化物中に散在し、リン酸カルシウム質硬化物の強度改善に寄与する。

酸は水硬化性反応の開始剤として作用するものである。酸としては、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、等の無機酸、ギ酸、酢酸、乳酸等の有機酸が挙げられる。しかし、これに限定されず水溶性の酸類であればよい。

この添加量は練和物のpHが4~7になる程度である。これにより水硬化性反応が開始する。

生体に無害な酸を用いて得られたものは歯、骨の補填用の主剤または助剤として歯骨欠損部へ直

接使用し得られる。

#### 実施例 1.

$\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  粉末(150メッシュ通過) 3.0gを、蒸留水で標準稠度となし、これに4.0規定硝酸2滴(0.04g)を添加し、得られたスラリーを密封容器中で37℃に保持した。凝結時間(JIS T 6604に準ず)は25分であつた。

#### 実施例 2.

実施例1における硝酸2滴を3滴にした。凝結時間は12分であつた。

#### 実施例 3.

実施例1における硝酸2滴を4滴にした。凝結時間は10分であつた。

#### 実施例 4.

$\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  粉末(150メッシュ通過) 3.0gに、 $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  細粒(直径0.2~0.3 $\mu$ ) 1.0gを混合した混合物に蒸留水を加えて標準稠度となし、これに4.0規定硝酸3滴を添加し、37℃で保持した。凝結時間は13分であつた。

あつた。

#### 実施例 5.

実施例1における4.0規定硝酸2滴を3.8規定塩酸4滴にした。凝結時間は20分であつた。

#### 実施例 6.

実施例1における4.0規定硝酸2滴を、5.0重量%酢酸9滴にした。凝結時間は18分であつた。

#### 実施例 7.

実施例1における4.0規定硝酸2滴を、0.5モルのコハク酸9滴にした。凝結時間は37分であつた。

#### 実施例 8.

実施例1における4.0規定硝酸2滴を、5.0重量%ギ酸9滴にした。凝結時間は15分であつた。

以上のように、本発明の方法によると、極めて短時間にリン酸カルシウム質セメント硬化物として凝固し得られ、歯、骨の欠損部への補填が容易となる優れた効果を有する。